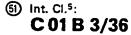


BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

① Übersetzung der europäischen Patentschrift





DEUTSCHES PATENTAMT @ EP 0 406 071 B1

DE 690 03 604 T 2

Deutsches Aktenzeichen:

690 03 604.3

Europäisches Aktenzeichen:

90 401 768.8

86 Europäischer Anmeldetag:

21. 6.90

Erstveröffentlichung durch das EPA:

2. 1.91

Veröffentlichungstag

29. 9.93 der Patenterteilung beim EPA:

Veröffentlichungstag im Patentblatt: 20. 1.94

30 Unionspriorität: 32 33 31

27.06.89 FR 8908667

(73) Patentinhaber:

Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Hauts-de-Seine, FR

(74) Vertreter:

Lewald, D., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 81679 München

(84) Benannte Vertragstaaten: DE, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

Gateau, Paul, F-78860 Saint Nom la Breteche, FR: Maute, Michel, F-78340 Les Clayes-sous-Bois, FR; Feugier, Alain, F-78630 Morainvilliers-Orgeval, FR

(5) Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung von Synthesegas durch Verbrennung und seine Anwendung.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Si wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

EP 90 401 768.8 (0 406 071) Aff. 2946/NA EU* 1369 Lw/Lu

Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung von Synthesegas durch Verbrennung und ihre bzw. seine Anwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung, die über den Flammenweg für die Herstellung eines Synthesegases wirksam sind, welches beispielsweise zur Herstellung von Ammoniak oder für die Herstellung eines reduzierenden Gases, insbesondere für die Hüttenindustrie, brauchbar ist.

Die ideale Produktion von Gasen für die Synthese von Amoniak erfolgt gemäß der allgemeinen folgenden Reaktion:

Ein erstes Verfahren zur Herstellung des Synthesegases mit einem guten energetischen Wirkungsgrad besteht darin, einer Primärreformierung eine Sekundärreformierung zuzuordnen.

Bei der Primärreformierung führt man in einen Reaktor, der einen Katalysator umfaßt, einen starken Überschuß an Dampf (Molverhältnis $\rm H_20/C > 2$) ein, dessen Energie nach der Sekundärreformierung rückgewonnen wird.

In der (katalytischen) Sekundärreformierung mit einer Einführung von Luft, verbrennt man teilweise die Abströme der Primärreformierung.

Ein zweites Verfahren zum Einführen des Synthesegases besteht darin, in einem Reaktor einen Brennstoff in einer Sauerstoff im Unterschuß enthaltenden Atmosphäre zu verbrennen.

Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen wie dem Methan, das allgemein aus Erdgas stammt, in einer Atmosphäre, die einen Sauerstoffunterschuß aufweist, führt zur Bildung von Kohlenmonoxid (CO), Wasserstoff (H_2), welches die Bestandteile des Synthesegases sind, jedoch auch zu Kohlendioxid (CO_2), Wasser (H_2O) und oft auch zu Ruß (C).

Der Ruß erscheint insbesondere, wenn der Sauerstoffunterschuß sehr groß ist. Da jedoch die Ausbeute an potentiellem Wasserstoff in erster Annäherung mit der Verbrennungstemperatur und dem Sauerstoff- oder Luftunterschuß zunimmt, ist die Steigerung der Ausbeute an Wasserstoff begleitet von der Bildung von Ruß. Die Verbrennungstemperatur variiert insbesondere mit der Vorwärmtemperatur des Brennstoffs und des Sauerstoffträgermittels.

So wie dieser Ruß die Produktionsvorrichtungen verschmutzt, was nicht erwünscht ist, kann man in den Reaktor Wasserdampf einführen, um die Bildung von Ruß zu verhindern. Man kann auch die Abströme, um den gebildeten Ruß abzuziehen, waschen. In den beiden Fällen liegt die Investition an notwendigem Material sehr hoch.

Unter potentiellem Wasserstoff versteht man die Mengen an Wasserstoff (H_2) und Kohlenmonoxid (CO), die durch die Verbrennung erzeugt werden. Das Kohlenmonoxid (CO) ist in Wasserstoff durch "shift conversion" umformbar.

Die französische Patentanmeldung FR-2.608.581 beschreibt ein

Verfahren und eine Vorrichtung, die auf d m Flammenweg arbeiten, um Synthesegas herzustellen. Dieses Verfahren und das Arbeiten der Vorrichtung gemäß dieser Erfindung, welche das Vorhandensein von Ruß beim Austritt aus dem Reaktor vermeidet, besteht darin, den gebildeten Ruß sich auf den mehr oder weniger ablenkenden Wandungen abscheiden zu lassen, die im Strom der verbrannten Gase (Abströme) angeordnet sind und dann diesen Ruß durch eine Zugabe von Sauerstoffträger durch die Wandungen hindurch, die porös sind, zu oxidieren.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, die Menge an durch die Verbrennung gebildetem potentiellen Ruß zu senken, derart, daß der Verbrauch an Wasserdampf und damit die notwendige Investition vermindert werden.

Erfindungsgemäß wird eine Vorrichtung zur Erzeugung von Synthesegas durch Verbrennung mit Unterschuß an Sauerstoffträger eines kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffs durch ein gasförmiges Sauerstoffträgermittel vorgeschlagen, wobei die Vorrichtung primäre Injektionsmittel umfaßt, die einen Strahl von Brennstoff und eines Teils des Sauerstoffträgermittels in einer Brennkammer eines Reaktors erzeugen, wobei der Strahl eine Längsachse umfaßt und eine Hauptflamme erzeugt, deren Ursprung im wesentlichen am Ort der primären Injektionsmittel sich befindet und durch die Primärmittel erzeugt ist und die Sekundärmittel quer zu diesem Strahl unter einem Axialabstand von den Primärmitteln angeordnet sind, der wenigstens gleich der Häfte des mittleren Durchmessers der Brennkammer beträgt und vorzugsweise zwischen dem Zweifachen und Fünffachen des mittleren Durchmessers der Brennkammer ist.

Die Sekundärmittel können quer zum Strahl unter einer Entfernung von den Primärmitteln angeordnet sein, die wenigstens gleich der Hälfte der Entfernung ist, welche die Primärmittel vom Ende der Hauptflamme längs dieser Längsachse trennen.

Unter mittlerem Durchmesser versteht man den Ausdruck 2 \sqrt{mittlerer Querschnitt der Kammer/\mathcal{K}}.

Der die Sekundärmittel von den Primärmitteln trennende Abstand kann wenigstens gleich Zweidritteln der Entfernung sein, welche die Primärmittel vom Ende der Hauptkammer trennen und vorzugsweise wenigstens gleich der Entfernung, welche die Primärmittel vom Ende der Hauptflamme trennt, sind.

Die primären Injektionsmittel oder die sekundären Injektionsmittel können Wasserdampf einführen.

Der Primärzusatz an Sauerstoffträger, definiert als die Anzahl von Sauerstoffmolen, die in dem durch die Primärmittel injizierten Sauerstoffträger enthalten ist, bezogen auf die Anzahl von Kohlenstoffmolen, die in durch die Primärmittel injiziertem Brennstoff enthalten sind, kann zwischen 0,2 und 0,8 und vorzugsweise zwischen 0,3 und 0,50 betragen.

Die Sekundärzugabe an Sauerstoffträger, definiert als die Anzahl von Sauerstoffmolen, die in dem durch die Sekundärmittel injizierten Sauerstoffträger enthalten ist, bezogen auf die Anzahl von Kohlenstoffmolen, die im durch die Primärmittel injizierten Brennstoff enthalten sind, kann zwischen 0,1 und 0,8 und vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,5 betragen.

Die Zugabe an Sauerstoffträger, definiert als die Anzahl von Molen Sauerstoff, die in dem durch die Primärmittel und die Sekundärmittel injizierten Sauerstoffträger enthalten ist, bezogen auf die Anzahl von Kohlenstoffmolen, die in dem durch die Primärmittel injizierten Brennstoff enthalten ist, kann im wesentlichen kleiner als 0,8 und vorzugsweise im wesentlichen kleiner als 0,6 sein.

Unter den Definitionen der Sauerstoffzugabe kompatibilisiert

die Anzahl von Molen Sauerstoff nicht den Sauerstoff des Wasserdampfs.

Die Sekundärmittel können Sauerstoffträger-Injektoren umfassen, die in einer Ebene im wesentlichen senkrecht zu dieser Strahlachse unter gleichen Entfernungen zu dieser Strahlachse angeordnet sind.

Die Sekundärmittel können eine Aufeinanderfolge von Injektoren umfassen, aus denen der Sauerstoffträger ausströmt und die wenigstens eine Sekundärflamme erzeugen und diese Injektoren können so ausgebildet sein, daß sie die Sekundärflamme verbreitern.

Im übrigen wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Synthesegas durch Verbrennung mit Unterschuß an Sauerstoffträger eines kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffs durch einen gasförmigen Sauerstoffträger vorgeschlagen, wobei der Brennstoff und ein Teil des Sauerstoffträgers in einer Strahlform in eine Verbrennungskammer durch primäre Injektionsmittel injiziert werden, wobei der Strahl eine Längsachse hat und eine Hauptflamme umfaßt, deren Ursprung im wesentlichen an der Stelle ist, wo die Primärmittel in die Verbrennungskammer münden, wobei ein Sauerstoffträgerkomplement durch sekundäre Injektionsmittel injiziert wird und das Sauerstoffträgerkomplement und der Brennstoff wenigstens eine Sekundärflamme bilden.

Dieses Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß man sekundäre Injektionsmittel verwendet, die so ausgelegt sind, daß sie diese Sekundärflamme gemäß der Achse des Strahls verbreitern, d.h. sie derart angeordnet sind, daß sie das Komplement an Sauerstoffträger in diesem Strahl unter einer Entfernung ungleich Null von den Mitteln der Primärinjektion in-

jizieren, wobei die Sekundärmittel quer zu diesem Strahl unter einer Axialentfernung der Primärmittel angeordnet sind, die wenigstens gleich der Hälfte des mittleren Durchmessers der Verbrennungskammer ist und vorzugsweise zwischen dem zweifachen und fünffachen des mittleren Durchmessers der Verbrennungskammer beträgt.

Man kann die Vorrichtung oder das Verfahren gemäß der Erfindung zur Herstellung von Synthesegas verwenden, das für die Herstellung von Ammoniak oder für die Herstellung reduzierenden Gases verwendbar ist.

Man versteht unter Flamme die Zone, in der sich stark instabile chemische Gebilde befinden wie freie Radikale (OH·, H·, CH_3 ·, O·..) oder Ionen (CxHy⁺, H⁺) oder Moleküle (CHO, $CH_2O...$). In dieser Zone stellen sich stark exotherme Reaktionen ein.

Die Erfindung wird besser verständlich und ihre Vorteile ergeben sich klarer beim Lesen der folgenden Beschreibung, die durch die beiliegenden Figuren erläutert wird, in denen:

- Die Figuren 1, 2 und 3 einen Schnitt durch unterschiedliche Ausführungsformen der Vorrichtung nach der Erfindung darstellen;
- Figur 1 zeigt eine Vorrichtung, die sekundäre ringförmige Injektionsmittel hat, welche Umfangs- und coplanare Injektoren umfassen;
- Figur 2 zeigt eine Vorrichtung, welche sekundäre zylindrische Injektionsmittel hat, die unter unterschiedlichen Niveaus einer Hauptflamme angeordnet sind und
- Figur 3 zeigt eine Vorrichtung mit sekundären zentralen Injektionsmitteln.

Die für die drei Figuren identischen Elemente haben die gleichen Bezugszeichen. Das Bezugszeichen 1 bezieht sich auf das Gehäuse einer Vorrichtung, die aus feuerfesten Materialien aufgebaut ist und die von einer Hülle umgeben sind. Die Vorrichtung oder der Reaktor zur Herstellung von Synthesegas wird gespeist über primäre Injektionsmittel 2 mit Sauerstoffträger und Brennstoff, die im allgemeinen im oberen Teil des Reaktors angeordnet sind. Der Sauerstoffträger gelangt über eine Leitung 3 und der Brennstoff über die Leitung 4 zu den primären Injektionsmitteln.

Die Primärmittel, wenn sie allein arbeiten, erzeugen eine Hauptflamme 5, deren Kontur oder das Ende strichpunktiert angedeutet ist.

Die Sekundärmittel werden mit Sauerstoffträger und gegebenenfalls einem Teil (Wasser)dampf über die Leitung 7 gespeist.

Wenn die sekundären Injektionsmittel 6 in Betrieb mit den primären Injektionsmitteln 2 sind, so hat die Flamme die mit 8 bezeichnete Kontur.

Die Abströme aus der Verbrennung gehen dann durch eine katalytische Masse 9, die durch ein Gitter 10 gehalten ist, bevor sie über den Austritt 11 abziehen. Die katalytische Masse 9 ermöglicht es, die exotherme Umwandlung des Methans mit Wasser zu beschleunigen. Diese Umwandlung entspricht der folgenden Reaktion:

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow 3H_2 + CO$$

In Figur 1 sind die sekundären Injektionsmittel 6 gebildet durch einen ringförmigen Kanal 12, der mit Sauerstoffträgermittel gespeist ist und einen Injektionsring 13 speist, der mit Löchern versehen ist, die radial bezogen auf die Achse 14 des Gasstrahls sind.

Die Sekundärmittel sind unter einer Entfernung OB von den Primärmitteln im wesentlichen gleich zwei Drittel der Entfernung OA angeordnet, welche die Primärmittel vom Ende der Hauptflamme 5 trennen.

In Figur 2 werden die sekundären Injektionsmittel 6 gebildet durch einen zylindrischen Eintrittskanal 15 und einen Verteilerzylinder 16 für Sauerstoffträger. Der Zylinder 16 wird hergestellt entweder mit einem porösen Material oder durch ein Hemd, das über seine gesamte Höhe und seinen Umfang perforiert ist. Die Höhe und die Position des Zylinders 16 sind so ausgelegt, daß der Zylinder, entweder im wesentlichen an der Grenze des Rands der Hauptflamme 5 ist und die Achse der Sekundärmittel sich unter einem Abstand OB der Primärmittel befindet, der zwischen den zwei Dritteln der Entfernung OA, welche die Primärmittel vom Ende der Flamme längs der Achse des Strahls trennt und der Entfernung OA, sich befindet, welche die Primärmittel vom Ende der Flamme trennt.

Das poröse Material des Zylinders 16 ermöglicht den Durchgang von Sauerstoffträger oder gegebenenfalls eines Teils des (Wasser)dampfs, indem es den Durchgang der instabilen durch die Verbrennung erzeugten chemischen Verbindung verhindert.

In Figur 3 sind die sekundären Injektionsmittel zentrisch bezüglich der Achse des Strahls 14 und sind in der Mitte der ringförmigen Primärmittel 2 angeordnet.

Diese Sekundärmittel werden durch eine Wasserzirkulation, das über die Leitung 17 herangeführt wird, gekühlt. Um auf die Wasserzirkulation zu verzichten, können solche zentralen Mittel aus einem feuerfesten Material wie einer Keramik auf der Basis von Siliciumoxid und Aluminiumoxid wie Mullit realisiert sein oder als eine Keramik auf der Basis von Silicumkarbid. Die sekundären Injektionsmittel sind im wesentlichen auf der gleichen Höhe wie das Ende der Hauptflamme 5 angeordnet.

Die Zugabe von (Wasser)dampf kann erfolgen entweder über den Sauerstoffträgerkanal oder über den Brennstoffkanal oder über beide oder auch über die Sekundärmittel.

Der Sauerstoffträger kann Luft oder angereicherte Luft sein und kann im Gemisch mit Waserdampf, inerten Gasen oder Kohlendioxyd vorliegen.

Der Brennstoff ist ein Kohlenwasserstoff, der mit Wasserdampf, inerten Gasen, Kohlendioxid oder Wasserstoff gemischt sein kann. Der vorzugsweise verwendete Brennstoff ist Methan.

Die Pfeile 18 der Figuren 1, 2 und 3 geben die Rezirkulationsströme von in der Flamme vorhandenen Stoffen an.

Versuche wurden unter 40,5 bar an einer Einheit kleiner Abmessung (4 bis 5 Nm3/h Erdgas) mit einem 02/C Gesamtverhältnis von 0,6 durchgeführt.

Ohne Stufung der Verbrennung beträgt das Verhältnis H2O/C, das erforderlich ist, um den Ruß zu vermeiden, 1,9. Mit einer Abstufung, in dem man zum Brenner nur ein Verhältnis O2/C von 0,46 führt, liegt der erforderliche Wert bei 1,2. Das Sauerstoffkomplement oder ein O2/C Verhältnis von 0,14 wird nachher eingeführt. Man spart so mehr als 30% Wasserdampf ein.

PATENTANSPRÜCHE.

- Vorrichtung zur Herstellung von Synthesegas durch Verbrennung, mit Unterschuß an dem die Verbrennung bewirkenden Mittel bzw. Sauerstoffträgereines kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffs durch eine gasförmiges die Verbrennung bewirkendes Mittel, wobei die Vorrichtung primäre Injektionsmittel (2) umfasst, die einen Brennstoffstrahl erzeugen, sowie einen Teil des Sauerstoffträgers in einer Verbrennungskammer eines Reaktors, wobei dieser Strahl eine Längsachse umfasst und eine Hauptflamme (5) bildet, die im wesentlichen an der Stelle ihren Ursprung nimmt, wo die primären Injektionsmittel in die Brennkammer münden und sich längs dieser Längsachse erstreckt, wobei die Vorrichtung im übrigen sekundäre Injektionsmittel (6) für ein Sauerstoffträgerkomplement umfassen, dadurch gekennzeichnet, daß diese sekundären Injektionsmittel (6) derart angeordnet sind, daß sie das Sauerstoffträgerkomplement in diesen Strahl unter einer Entfernung ungleich Null dieser primären Injektionsmittel (2) injizieren und daß diese sekundären Mittel (6) quer zu diesem Strahl unter einem Axialabstand von diesen Primärmitteln angeordnet sind, der wenigstens gleich der Hälfte des mittleren Durchmessers der Verbrennungskammer ist und vorzugsweise zwischen dem zweifachen und fünffachen des mittleren Durchmessers der Verbrennungskammer liegt.
- 2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese Sekundärmittel Sauerstoffträgerinjektoren umfassen, die in

einer Ebene senkrecht zu dieser Achse dieses Strahls unter gleichen Entfernungen zu dieser Achse des Strahls angeordnet sind.

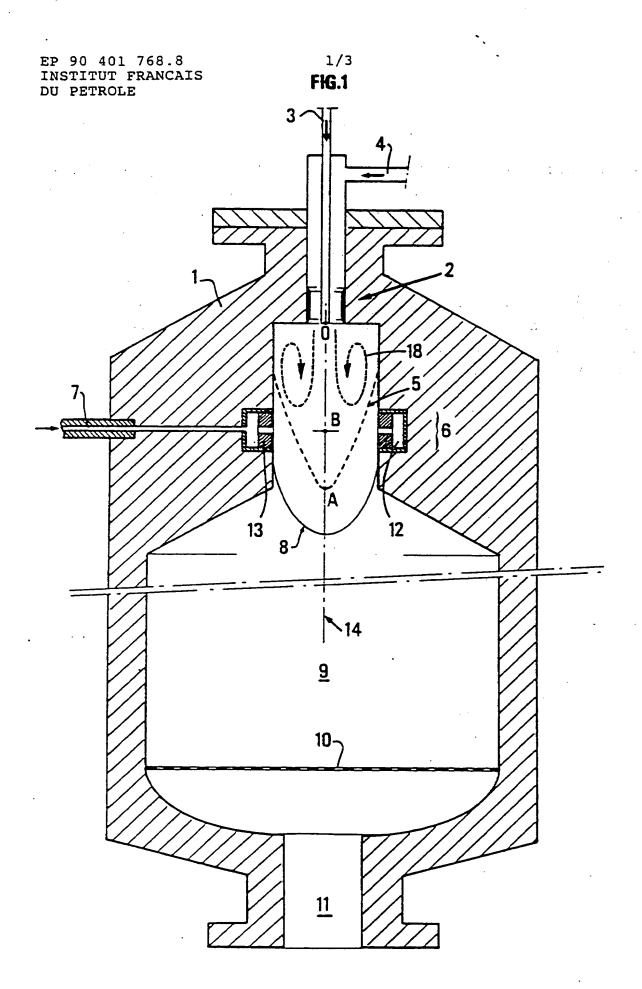
- 3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die sekundären Mittel eine Aufeinanderfolge von Injektoren umfassen, aus denen der Sauerstoffträger strömt, und die wenigstens eine Sekundärflamme erzeugen und daß diese Injektoren so ausgelegt sind, daß sie die Sekundärflamme verbreitern.
- Verfahren zur Herstellung von Synthesegas durch Verbrennung mit Sauerstoffträger-Unterschuß, eines kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffs durch ein gasförmiges die Verbrennung bewirkendes Mittel bzw. Sauerstoffträger, wobei der Brennstoff und ein Teil des Sauerstoffträgers in einer Form von Strahl in eine Brennkammer durch mehrere Injektionsmittel (2) injiziert werden, wobei dieser Strahl eine Längsachse hat und eine Hauptflamme (5) bildet, die ihren Ursprung im wesentlichen an der Stelle nimmt, wo diese Primärmittel in die Brennkammer münden, wobei ein Sauerstoffträgerkompliment über sekundäre Injektionsmittel injiziert wird, wobei das Sauerstoffträgerkompliment und der Brennstoff wenigstens eine Sekundärflamme bilden, dadurch gekennzeichnet, daß man sekundäre Injektionsmittel verwendet, die so ausgelegt sind, daß sie diese Sekundärflamme gemäß der Achse des Strahls verbreitern, d.h., daß sie derart angeordnet sind, daß sie das Sauerstoffträgerkompliment in diesen Strahl unter einer Entfernung ungleich 0 von den Mitteln der Primärinjektion injizieren, wobei die Sekundärmittel (6) quer zu diesem Strahl unter einer Axialentfernung der Primärmittel angeordnet sind, die wenigstens gleich der Hälfte des mittleren Durchmessers der Brennkammer ist und vorzugsweise zwischen dem zweifachen und dem fünffachen des mittleren Durchmessers der Brennkammer liegt.
- 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Sekundärmittel (6) quer zu diesem Strahl unter einer Entfernung OB der Primärmittel angeordnet sind, die w nigstens

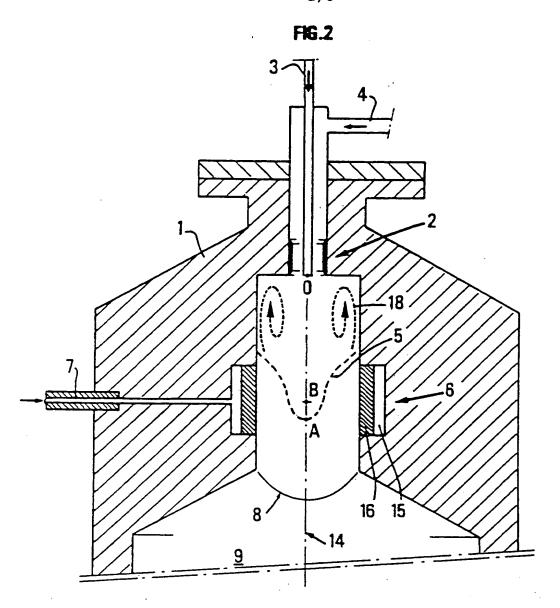
gleich der Hälfte der Entfernung (OA) ist, welche die Primärmittel (2) vom Ende der Hauptflamme längs dieser Longitudinalachse trennen.

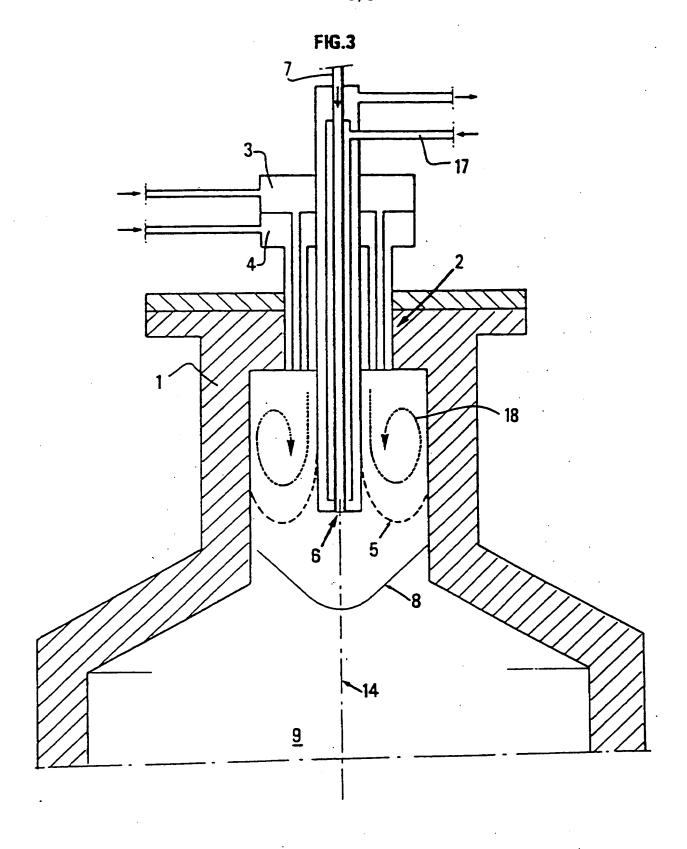
- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die die Sekundärmittel (6) von den Primärmitteln (2) trennende Entfernung wenigstens gleich Zweidritteln der Entfernung ist, welche die Primärmittel vom Ende der Hauptflamme trennen und vorteilhaft wenigstens gleich der Entfernung ist, welche die Primärmittel vom Ende der Hauptflamme trennen.
- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 6, dadurch gekennzeichnet, daß die primären Injektionsmittel (2) oder die sekundären Injektionsmittel (6) Wasserdampf einführen.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 7, dadurch gekennzeichnet, daß der primäre Sauerstoffträgerzusatz, definiert als die Anzahl von Sauerstoffmolen, die im Sauerstoffträger enthalten sind, welche durch die Primärmittel injiziert wurde, bezogen auf die Anzahl von Kohlenstoffmolen, die im durch die Primärmittel injizierten Brennstoff enhalten sind, zwischen 0,2 und 0,8 und vorzugsweise zwischen 0,3 und 0,50 umfasst.
- 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Sekundärzusatz an Sauerstoffträger, definiert als die Anzahl von Molen Sauerstoff, die im durch die
 Sekundärmittel injizierten Sauerstoffträger enthalten ist, bezogen auf die Anzahl von Molenkohlenstoff, der im durch die Sekundärmittel injizierten Brennstoff enthalten ist, zwischen 0,1 und
 0,8 liegt.
- 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz an Sauerstoffträger, definiert als die Anzahl von Molen Sauerstoff durch die Primärmittel und die Se-

kundärmittel injizierten Sauerstoffträger enthalten ist, bezogen auf die Anzahl von Molenkohlenstoff, die in dem durch die Primärmittel injizierten Brennstoff enthalten ist, im wesentlichen kleiner als 0,8 und vorzugsweise im wesentlichen kleiner als 0,6 ist.

11. Anwendung der Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 - 3 oder des Verfahrens nach einem der Ansprüche 4 - 10 auf die Herstellung von Synthesegas, wie sie für die Herstellung von Amoniak oder die Produktion von Reduktionsgas verwendbar sind.







THIS PAGE BLANK (USPTO)